

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-097676

(43)Date of publication of application : 08.04.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
C09K 11/06
H05B 33/20

(21)Application number : 07-254843

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1995

(72)Inventor : ONIKUBO SHIYUNICHI
OKUTSU SATOSHI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance age-based stability by using a ternary alloy composed of the combination of specific metal having a different work function for the cathode of an organic EL element to prevent the oxidation of the cathode.

SOLUTION: A compound 1 expressed by the following chemical structure is deposited by vacuum evaporation on a cleaned glass plate with an ITO electrode to obtain a hole injection layer having a film thickness, for instance, of 50nm. Thereon, Mg for a metal element A, Al for a metal element B and Zn for a metal element C are simultaneously evaporated from the respective evaporation sources, and a cathode comprising an alloy of Mg:Al:Zn=10:1:1 having a film thickness of 200nm is formed by common evaporation. The positive hole injection layer, a light emitting layer and the cathode are deposited by evaporation under the conditions that vacuum is 10-6torr and the temperature of a substrate is a room temperature. By an organic EL element formed, for instance, yellow green luminescence having luminescent brightness of 220cd/m² is obtained at a DC voltage of 5V, and luminous efficiency is 2.11m/W. Therefore, the oxidation of a cathode can be prevented to enhance stability with lapse of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.06.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-97676

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/20			H 0 5 B 33/20	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-254843

(22) 出願日 平成7年(1995)10月2日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 環境に対する経時安定性の高い陰極を使用した、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 陽極および陰極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極が仕事関数4.0 eV未満であるアルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類元素のうちから選ばれる1種の金属元素(A)と、仕事関数4.0 eV以上のものから選ばれる1種の金属元素(B)と、上記で選ばれなかった金属元素であって、Y, Gd, Nd, Sc, La, Zn, Mg, Zr, Cd, In, Mn, Pb, V, Ga, Ti, Bi, Sn, Crから選ばれる1種の金属元素(C)からなる3元合金であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極が仕事関数4.0 eV未満であるアルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類元素のうちから選ばれる1種の金属元素(A)と、仕事関数4.0 eV以上のものから選ばれる1種の金属元素(B)と、上記で選ばれなかった金属元素であって、Y, Gd, Nd, Sc, La, Zn, Mg, Zr, Cd, In, Mn, Pb, V, Ga, Ti, Bi, Sn, Crから選ばれる1種の金属元素(C)からなる3元合金であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 仕事関数4.0 eV以上のものとして選ばれる金属元素(B)がIn, Pb, Ag, Al, Bi, Sn, Sb, Cu, Co, Au, Ni, Pd, Ptから選ばれる1種の金属元素である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 金属元素(C)として選ばれたものの3元合金中での割合が0.1~50 at. %である請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものであり、特に発光劣化の少ない長寿命発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は1000 cd/m²、最大発光効率は1.5 lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、

現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されつつあるが、繰り返し使用時、および大気中での長期保存時の安定性に劣るという大きな問題がある。

【0004】発光輝度、効率を改善する手段の1つとして、電子の注入効率を向上させるために仕事関数の小さい金属やそれを含む合金を陰極として用いることが行われている。例えば、特開平2-15595号公報には主としてMg合金を用いた例が、特開平4-212287号公報、特開平5-121172号公報、特開平5-159882号公報、特開平5-198380号公報にはLi合金を用いた例が開示されている。しかし、これらの方法では仕事関数の小さい金属、すなわち酸化され易い金属を含むため、大気中の水分や酸素により陰極の劣化が進み、輝度低下や駆動電圧の上昇、さらにはダークスポットと呼ばれる非発光部分の形成と増大が、経時駆動中あるいは発光させずに大気下に放置した場合にも観測される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光輝度、駆動電圧などの素子初期特性を維持しつつ、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、仕事関数の異なる特定の金属の組み合わせからなる3元合金を陰極に使用した有機EL素子は経時安定性に優れていることを見だし本発明をなすに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、陽極および陰極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、陰極が仕事関数4.0 eV未満であるアルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類元素のうちから選ばれる1種の金属元素(A)と、仕事関数4.0 eV以上のものから選ばれる1種の金属元素(B)と、上記で選ばれなかった金属元素であって、Y, Gd, Nd, Sc, La, Zn, Mg, Zr, Cd, In, Mn, Pb, V, Ga, Ti, Bi, Sn, Crから選ばれる1種の金属元素(C)からなる3元合金であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0007】ここで、仕事関数は金属元素やその他の材料の形態や測定方法、条件により値が大きく異なることが多く、報告されている値も文献により異なる。本発明では、主な金属元素の仕事関数は化学便覧改訂3版(日本化学会編)基礎編IIの493ページに記載されている値を採用した。これらの中には特開平2-15595号公報に記載されている値と大きく異なるものもあるが、本発明における金属元素の分類、選択にはこれらの文献値に限定されない。

【0008】陰極における金属元素(A)および(B)

の役割は、従来の2元合金と同様、(A)が主に電子の注入効率を向上させることによる駆動電圧の低下、および発光効率の向上であり、(B)が主に(A)の安定化や有機層への密着性の向上である。これに第3成分として加えられる(C)は、(A)を化学的に安定化させる、(A)の仕事関数を維持する、または合金としての仕事関数をさらに低下させる、合金の緻密性を向上させたり合金組成を均一化することで合金の酸化を抑制する、あるいは(C)の酸化被膜を表面に作ることで合金内部への水分や酸素の浸透を防止するなどの効果のうち1つまたは2つ以上を有する。これらのうちどの効果が発現するかは(C)の種類にも拠るが、同じ(C)であっても(A)および(B)の種類により異なることがある。いずれの効果の場合も(C)は最終的に陰極の性質、特に(A)の良好な特性を活かしたまま、陰極の経時的安定性を増加させることに寄与する。

【0009】本発明において、仕事関数4.0eV未満である金属元素(A)としては、具体的にはCs(1.95), Rb(2.16), K(2.28), Na(2.36), Li(2.93)などのアルカリ金属、Ba(2.52), Sr, Ca(2.9), Mg(3.66)などのアルカリ土類金属、Eu(2.5), Yb(2.6), Sm(2.7), Ce(2.9), Er(2.97), Gd(3.1), Y(3.1), Nd(3.2), La(3.5), Sc(3.5)などの希土類元素がある。ここで、括弧中の値は前出の化学便覧に記載されているもの(単位:eV)である。Srについてはこの文献には記載がなかった。

【0010】本発明において、仕事関数4.0eV以上である金属元素(B)は多種類あるが、この中でも典型金属元素であるIn(4.09), Pb(4.25), Al(4.28), Bi(4.34), Sn(4.42), Sb(4.55)、遷移金属元素であるAg(4.26), Cu(4.65), Co(5.0), Au(5.1), Ni(5.15), Pd(5.55), Pt(5.64)が好ましい。

【0011】本発明において、金属元素(C)としては、希土類元素であるY(3.1), Gd(3.1), Nd(3.2), Sc(3.5), La(3.5)、典型金属元素であるZn(3.63), Mg(3.66), Cd(4.08), In(4.09), Pb(4.25), Ga(4.3), Bi(4.34), Sn(4.42)、遷移金属元素であるZr(4.05), Mn(4.1), V(4.3), Ti(4.33), Cr(4.5)であるが、これらの金属元素の仕事関数は括弧中に示した通り3.0eV以上4.5eV以下の範囲にある。ここで、(C)として選ぶことのできる金属元素は、金属元素(A)または(B)としても選ぶことができるが、どちらの群の金属元素として選ばれるかは、3元合金における金属元素の組み合わせと合

金中でのそれぞれの金属元素の役割によって確定するので、最初から限定されている訳ではない。また、3元合金における金属元素の組み合わせにおいて、金属元素(C)の仕事関数の値が金属元素(A)と(B)の仕事関数の値の間にある必要は必ずしもなく、(A)と(C)、あるいは(B)と(C)の間に数値の逆転があってもかまわない。

【0012】本発明において、金属元素(C)より選ばれたものの3元合金中での割合は0.1~50at.%であることが好ましい。ここでat.%とは原子比における百分率である。0.1%未満であると(C)を含有する効果の発揮が期待できず、50%を越えると効果のさらなる向上が期待できない上に、他の特性を著しく低下させる場合もある。

【発明の実施の形態】

【0013】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔輸送材料もしくは電子輸送材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0014】有機EL素子は、多層構造にすることにより、正孔と電子の発光層中での再結合を効率的に起こさせることが可能になり、さらにクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0015】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4.0eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0016】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を

10

20

30

40

50

5

確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0017】本発明に係わる有機EL素子の有機各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎると、薄膜中にピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0018】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサラン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0019】本発明の有機EL素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0020】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の

6

優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン系化合物、ナフタロシアン系化合物、ボルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0021】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ベリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0022】陰極の製膜法としては、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、直流スパッタ、RFスパッタ、イオンプレーティングなどの方法が挙げられる。抵抗加熱蒸着は装置の簡便さもあって、比較的低温で蒸発する金属の場合には非常に好適である。比較的高温で蒸発する金属を用いる時には、電子ビーム蒸着やスパッタ法がより好ましい。蒸着源ないしはスパッタリングターゲットとしては、方法に応じて、金属単体であっても、合金であってもかまわない。しかし、抵抗加熱蒸着では、1種あるいは2種類の合金からそれぞれの金属を所望の比率で同時に蒸発させることは非常に困難なため、3つの蒸着源を用いて、3元同時蒸着をすることが好ましい。ただし、Li等の仕事関数の特に小さい金属は、空気中において非常に不安定なため単体からの蒸着がやや難しいので、これらの低仕事関数金属と同時に蒸発しない高沸点の金属との合金から低仕事関数金属のみを蒸発させることがより好ましい。また、スパッタ法では、Liなどの単体はターゲットを作成することが難しいので、合金ターゲットを作成し、比較的元の合金ターゲットに近い組成の製膜が可能なRFスパッタで行うのがより好ましい。

【0023】陰極として製膜される合金は、必ずしもきちんとした結晶状態や金属間化合物を形成している必要はなく、十分な効果が発揮できるのであればいわゆる固溶体と呼ばれるアモルファス状態でも良い。

【0024】本発明は、陰極の安定性あるいは他の特性をさらに改善するために、さらにもう一種以上の金属成

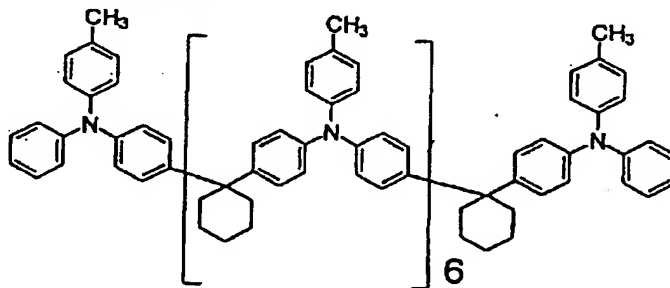
分を加えることにより、4元以上の合金にすることを妨げない。また、陰極は必要に応じて二層以上の金属または合金により構成されても良く、層の下部と上部でその組成や成分比率が連続的に変化しても良い。

【0025】陰極をさらに安定化させるために、水分や酸素を透過しにくい、これらと反応しにくい、物理的、化学的に安定な金属または合金を陰極の上に製膜しても良い。これらの金属または合金は、陰極を形成する金属成分のうちの1種または2種から選んでもよいし、全く別の金属成分より形成されても良い。また、水分や酸素に対するバリア性のさらに高い絶縁性の酸化物や窒化物を陰極を覆うように形成しても良い。

【0026】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性のさらなる向上のために、素子の表面に封止フィルムや封止樹脂等で保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0027】以上のように、本発明では、有機EL素子の陰極に仕事関数の異なる特定の金属の組み合わせからなる3元合金を用いたため、陰極の酸化を防止し、経時安定性を高くすることが可能になった。また、この素子は熱や電流に対しても非常に安定であり、さらには、低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化、発光時間を大幅に向上させ、有機EL素子の寿命向上に役立てることができた。

【0028】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、*



化合物(1)

【0031】実施例2～22

陰極として表1の組成の合金を使用する以外は、実施例1と同じ方法で有機EL素子を作成して、直流電圧5Vでの発光輝度、初期100cd/m²で定電流駆動を続けた時の、500時間後の輝度を測定した。結果を表1

*複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

【0030】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(1)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を発光材料として真空蒸着して膜厚50nmの発光層を作成した。その上に、金属元素(A)としてMg、金属元素(B)としてAl、金属元素(C)としてZnをそれぞれの蒸着源から同時に蒸発させ、共蒸着を行うことによりMg:Al:Zn=10:1:1の合金で膜厚200nmの膜厚の陰極を形成した。正孔注入層、発光層および陰極は、10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。このようにして作成した有機EL素子は、直流電圧5Vで発光輝度220cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率2.1lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に65cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも殆ど見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは見られず均一な発光を示した。

【化1】

40 に示す。なお、Liを蒸着する場合はLi:Al=1:1の合金を、Smを蒸着する場合はSm:Co=1:5の合金を蒸着源として使用し、LiまたはSmのみを蒸発させた。

【0032】

【表1】

実施例	合金組成および比率 A : B : C	5Vでの初期輝度 (cd/m ²)	500時間後の輝度 (初期100cd/m ²)
2	Mg Al Mn 10 : 1 : 1	200	70
3	Mg Ag Zn 9 : 1 : 2	250	60
4	Mg Ag In 17 : 1 : 2	280	65
5	Li Al Mg 3 : 1 : 8	310	60
6	Li Al In 4 : 2 : 4	320	55
7	Li In Zn 1 : 8 : 3	300	60
8	Sm Al Mn 4 : 5 : 1	270	55
9	Li Al Cr 2 : 90 : 8	210	75
10	Li In Sn 1 : 80 : 19	180	80
11	Yb Al Zn 5 : 2 : 3	290	70
12	Li Sb La 15 : 50 : 35	210	85

【0033】

実施例	合金組成および比率 A : B : C	5Vでの初期輝度 (cd/m ²)	500時間後の輝度 (初期100cd/m ²)
13	Ca Bi Cd 20 : 78 : 2	330	80
14	Mg Pb In 4 : 1 : 5	280	55
15	Sm Co Gd 15 : 84 : 1	230	65
16	Ca Sn Nd 40 : 55 : 5	240	60
17	Yb Pt Pb 3 : 2 : 5	190	85
18	Mg Ag Bi 8 : 1 : 1	210	70
19	Mg Cu Sc 7 : 1 : 2	180	75
20	Sm Pd Ga 4 : 2 : 4	250	65
21	Mg Ni V 6 : 2 : 2	170	60
22	Mg Au Sn 8 : 1 : 1	220	70

【0034】実施例23

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェ

ニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の順にそれぞれ50nm真空蒸着した。その上に、Mg:Al:

11

Zn=7:1:2で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで300cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は1.9lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に60cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも殆ど見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは殆ど見られなかった。

【0035】実施例24

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(1)をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティングにより膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、発光層としてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を50nm真空蒸着した。その上に、Mg:Ag:Mn=9:1:1で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで280cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.4lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に75cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも殆ど見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは見られず均一な発光を示した。

【0036】実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例24と同様に正孔注入層、発光層を形成した。その上に、Li:In:Zn=3:3:4で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで200cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.5lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に70cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも殆ど見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは全く見られず均一な発光を示した。

【0037】実施例26

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。その上に、Mg:Ag:Zn=13:1:2の面積比で分割されたターゲットを用いて、RFスパッタ法によりArガス下、0.5kWの出力で膜厚200nmの合金薄膜の電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流

12

電圧5Vで230cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.4lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に70cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも殆ど見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは見られず均一な発光を示した。

【0038】実施例27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。その上に、Li:Al:Y=5:85:10で予め形成された合金ターゲットを用いて、RFスパッタ法によりArガス下、0.5kWの出力で膜厚200nmの合金薄膜の電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで220cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.3lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に80cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは全く見られず均一な発光を示した。

【0039】実施例28

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。その上に、Li:Ni:Zr=1:6:3で予め形成された合金ターゲットを用いて、RFスパッタ法によりArガス下、0.5kWの出力で膜厚200nmの合金薄膜の電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで180cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.5lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に85cd/m²までしか低下しなかった。またダークスポットも見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは全く見られず均一な発光を示した。

【0040】実施例29

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。その上に、Li:Al:Ti=3:70:27で予め形成された合金ターゲットを用いて、RFスパッタ法によりArガス下、0.5kWの出力で膜厚200nmの合金薄膜の電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで200cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.2lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後に80cd/m²までしか

低下しなかった。またダークスポットも見られなかった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットは全く見られず均一な発光を示した。

【0041】比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を形成した。その上に、Mg:In=10:1で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。この素子は、直流電圧5Vで230cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.2lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後には発光面の70%以上がダークスポットに覆われ、輝度も10cd/m²以下までに低下してしまった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、殆ど発光しなかった。

【0042】比較例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を形成した。その上に、Mg:Al=8:2で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。この素子は、直流電圧5Vで190cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.1lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後には発光面の50%以上がダークスポットに覆われ、輝度も15cd/m²まで低下してしまった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットに覆われ発光は非常に弱かった。

【0043】比較例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を形成した。その上に、Li:Al=3:7で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。この素子は、直流電圧5Vで220cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.7lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後には、輝度が10cd/m²以下まで低下してしまった。発光面にはダークスポットや輝度ムラが生じていた。大気下に1000時間放置後、発光させようとしたところ、全く発光しなかった。

【0044】比較例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例2と同様に正孔注入層、発光層を形成した。その上に、Mg:Ag=10:1で混合した合金で膜厚200nmの電極

を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。この素子は、直流電圧5Vで270cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.5lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後には発光面の70%以上がダークスポットに覆われ、輝度も10cd/m²以下までに低下してしまった。また、大気下に1000時間放置後、発光させようとしたところ、全く発光しなかった。

【0045】比較例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、実施例1と同様に正孔注入層、発光層を 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で真空蒸着により形成した。その上に、Mg:Ag=10:1で予め形成された合金ターゲットを用いて、RFスパッタ法によりArガス下、0.5kWの出力で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで280cd/m²の黄緑色発光が得られ、発光効率は2.4lm/Wであった。この素子を特に封止をせずに、初期輝度100cd/m²で定電流駆動を続けたところ、500時間後には発光面の50%以上がダークスポットに覆われ、輝度も20cd/m²まで低下してしまった。また、大気下に1000時間放置後、発光させたところ、ダークスポットに覆われ発光は非常に弱かった。

【0046】このように、従来の技術による有機EL素子が、初期100cd/m²が500時間の継続駆動で20cd/m²以下に低下し、発光面がダークスポットで覆われたり、ムラが生じるのに対し、本発明の素子は、50cd/m²以上の輝度を保ち、ダークスポットの発生も殆どなかった。また、従来の技術による有機EL素子が、大気下に放置することにより、殆ど発光しなくなるのに対し、本発明の素子は十分な輝度の均一発光を示した。以上の結果から、陰極に本発明で示される3元合金を使用した有機EL素子は、発光輝度、発光効率を低下させることなく、素子の駆動および保存における長寿命化を達成した。

【0047】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度を維持しつつ、長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0048】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、陰極の劣化が抑制されたために、従来に比べて環境に対する経時安定性が高く、長寿命の有機EL素子を得ることができた。以上により、本発明で示した3元合金を、有機EL素子の陰極として使用することにより、高い発光輝度、高い発光効率を維持しつつ、経時劣化の少ない長寿命の有機EL素子を容易に作製することが可能になった。